

文章编号: 1003-1480 (2024) 03-0054-06

FeMnO₃材料对高氯酸钾基彩色发烟剂的催化作用研究

唐井爽¹, 朱晨光², 吴昊¹

(1. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安, 710061; 2. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京, 210094)

摘要: 为提高高氯酸钾基彩色发烟剂的发烟效果, 采用钙钛矿型材料 FeMnO₃ 作为催化材料, 研究其对高氯酸钾基燃烧体系的催化作用。在此基础上, 选用分散红作为染料制备高氯酸钾基红色发烟剂, 探究了催化材料添加前后发烟剂的发烟性能变化。燃烧组分热性能及燃烧性能分析结果表明: FeMnO₃ 的添加使燃烧体系的反应放热峰温度提前了 20.1 °C, 使药剂达到最大反应速率时的温度提前 24.7 °C、最大失重速率提升 10.78 %·min⁻¹; FeMnO₃ 的添加使燃烧体系的质量燃速提升了 1.52 倍、平均火焰面积增大了 33.64 cm²、平均火焰温度提升了 41.4 °C。发烟测试表明, FeMnO₃ 的添加提升了高氯酸钾基彩色发烟剂在同等配方下的成烟性能。

关键词: 彩色发烟剂; 钙钛矿; 高氯酸钾; 催化剂

中图分类号: TJ55; TQ567.5 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.03.009

Catalytic Effect of FeMnO₃ Material on Potassium Perchlorate-based Coloured Smoke Producing Agent

TANG Jing-shuang¹, ZHU Chen-guang², WU Hao¹

(1. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Abstract: In order to improve the smoke producing effect of potassium perchlorate-based coloured smoke producing agent, a perovskite-type material FeMnO₃ was adopted as catalytic material and its catalytic effect on potassium perchlorate-based combustion system was studied. On this basis, dispersed red was chosen as the dye to prepare potassium perchlorate-based red smoke producing agent, and the changes in the smoke producing performance of the agent before and after the addition of catalytic material were investigated. The results of thermal analysis show that the addition of FeMnO₃ advances the peak exothermic temperature of the reaction in the combustion system by 20.1 °C, advances the temperature as the agent reaching the maximum reaction rate by 24.7 °C, and increases the maximum weight loss rate by 10.78%·min⁻¹. The results of combustion analysis show that the addition of FeMnO₃ increases the mass burning speed of the combustion system by 1.52 times, the average flame area is increased by 33.64 cm², and the average flame temperature is increased by 41.4°C. The smoke producing test results show that the addition of FeMnO₃ improves the smoke producing performance of the potassium perchlorate-based coloured smoke producing agents with same formulation.

Key words: Coloured smoke producing agents; Perovskite; Potassium perchlorate; Catalyst

彩色发烟剂多用于军事和民用领域, 如用于装备武警部队的蓝色发烟弹^[1]、用于海上救援的橙色发烟剂^[2], 以及用于地面区域指示的红色发烟手榴弹^[3]等。

传统的有色发烟剂中, 氧化剂选择低温下易分解的氯酸钾, 可燃剂为乳糖、蔗糖和淀粉^[4]。相较于其他氧化剂, 含 KClO₃ 的彩色发烟剂发烟流畅性较好、烟雾

收稿日期: 2023-12-09

作者简介: 唐井爽 (1997-), 男, 助理工程师, 主要从事火工特种效应技术研究。

基金项目: 应用物理化学重点实验室开放课题基金(No. WDYX22614260205)。

引用本文: 唐井爽, 朱晨光, 吴昊. FeMnO₃ 材料对高氯酸钾基彩色发烟剂的催化作用研究[J]. 火工品, 2024(3):54-59.

浓度较高,但 KClO_3 在防止静电等意外因素中的安全性较低,在储存和运输过程中存在安全隐患,已在民用烟花产品中禁止使用。相对于 KClO_3 , KClO_4 具有较高的含氧量且在防止静电等意外因素中表现出较强的安全性^[5]。但 KClO_4 较高的分解温度和较慢的分解速率又会影响发烟剂的发烟性能,这是 KClO_4 还未成功运用于彩色发烟剂中的主要原因。关于通过对 KClO_4 的催化分解,使其分解温度降低、分解速率变快的研究不断被报道^[6-8]。但关于对高氯酸钾和乳糖组成混合体系的燃烧催化及对其热反应性能的影响鲜有报道。因此,本文针对高氯酸钾基燃烧体系,研究使用催化剂来改善 KClO_4 的分解温度和热释放性能。

目前用于彩色发烟剂燃烧组分的催化材料主要有单一型金属氧化物^[9]和复合型金属氧化物^[10]。复合型金属氧化物,如钙钛矿型催化剂,因其易于合成、成本低、硬度高、热稳定性好等特点而受到越来越多的关注,被广泛应用于电极材料^[11-13]、水处理^[14-16]、光催化^[17-19]等领域。根据电子空穴理论,这些金属氧化物作为典型的半导体材料,可以在氧化还原中提供丰富的电子转移轨道,从而加速氧化还原进程^[20]。本文系统性地对钙钛矿型材料 FeMnO_3 的合成、 FeMnO_3 对燃烧组分的催化作用和发烟剂发烟效果的提升进行探究,为高氯酸钾成为彩色发烟剂中可用的氧化剂起到一定的指导作用。

1 实验原料和仪器

1.1 实验原料

分散红 ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}_3$, 染料含量 95%)、硝酸锰 (MnN_2O_6 , 50wt.% 溶液)、硝酸铁九水合物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR)、酚醛树脂 ($(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})_n \cdot (\text{CH}_2\text{O})_n$, BR), 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 高氯酸钾 (KClO_4 , AR)、乳糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, AR), 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸钠 (Na_2CO_3 , ACS)、氢氧化钠 (NaOH , AR)。

1.2 实验仪器

SmartLab(3KW)型 X-射线衍射仪, 日本 Rigaku

公司; Regulus 8100 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; Octane Elect 型能量色散光谱仪, 美国 EDAX 公司; HQT-1 型全自动综合热分析仪, 北京恒久实验设备有限公司; UX50 型高速摄影仪, 日本 Photron 公司; ImageIR®8355BB 型高速红外热成像仪, 德国 Infra Tec 公司。

2 实验

2.1 试样的制备

2.1.1 FeMnO_3 材料的制备

FeMnO_3 材料采用共沉淀法制备^[21]。分别称量 4.0 g 和 5.3 g 的 NaOH 、 Na_2CO_3 粉末, 并将其溶于 50 mL 的去离子水中调制成为 $2 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液备用。以硝酸锰和硝酸铁九水合物为原料, 称取 3.58 g 浓度为 50% 的 MnN_2O_6 和 4.04 g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于含有 100 mL 去离子水的烧杯中, 在磁力搅拌下滴加 $2 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 溶液至 pH 保持在 10~11 之间。所得的悬浮液在室温下保存 4 h, 用去离子水洗涤抽滤。将所得的沉淀物在 120°C 的烘箱中烘干过夜, 烘干后取出研磨使其粒径小于 $10 \mu\text{m}$, 然后在马弗炉中于 750°C 下煅烧 2 h 制得。

2.1.2 燃烧组分配方设计及制备

探究 FeMnO_3 对高氯酸钾和乳糖所组成燃烧体系的催化特性, 设计如表 1 所示 2 种配方。

表 1 烟火药组分配方
Tab.1 Formula of pyrotechnic composition

燃烧组分	WKClO_4 /%	$W_{\text{乳糖}}$ /%	W_{FeMnO_3} /%	$W_{\text{酚醛树脂}}$ /%	氧差
A	58	39	0	3	-21.8
B	57	38	2	3	-21.2

称取质量分数为 3% 的酚醛树脂于 50 mL 烧杯中, 添加无水乙醇溶液使酚醛树脂溶解。按表 1 中配方比例称取 KClO_4 、乳糖和 FeMnO_3 (或不含催化材料) 并过 100 目筛子, 倒入已经溶解好的酚醛树脂中, 用玻璃棒充分搅拌。然后再过 50 目筛子造粒, 得到混合均匀的药剂粒子, 干燥后储存备用。

2.1.3 红色发烟剂的制备

将质量比为 3% 的酚醛树脂溶于无水乙醇备用,

按表 2 中配方比例称取 KClO₄、乳糖、FeMnO₃ (或不含催化材料), 过 80 目筛子, 混合均匀, 加入溶解好的酚醛树脂中搅拌, 过 50 目筛子造粒, 将得到的药剂粒子在 50 °C 的烘箱中过夜。将干燥好的混合药剂粒子与分散红过 20 目筛子, 混合均匀, 分别称取 1.5 g 混合药剂粒子, 倒入直径为 12 mm 的柱形模具中, 压制成高度为 14 mm 的药柱, 分别得到红色发烟剂 A 和红色发烟剂 B。

表 2 红色发烟剂组分配方

Tab. 2 Formula of red smoke producing agent					
红色发烟剂	W _{KClO₄} / %	W _{乳糖} / %	W _{FeMnO₃} / %	W _{酚醛树脂} / %	W _{分散红} / %
A	34.2	22.8	0	3	40
B	33.6	22.2	1.2	3	40

2.2 样品的表征与测试

2.2.1 FeMnO₃ 材料的表征

通过 X-射线衍射仪 (XRD) 测定 FeMnO₃ 材料的晶形结构, 辐射源为 Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV, 2θ 角的扫描范围为 10~90°。扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱仪 (EDS) 表征了 FeMnO₃ 材料的表面形貌和元素分布。

2.2.2 燃烧组分 A 和 B 的热分析及燃烧分析测试

分别称取 0.5 mg 燃烧组分 A 和燃烧组分 B, 在氩气气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率从 30 °C 至 1000 °C 进行 TG-DTA 分析。采用外径 1.98 cm、高 2.04 cm 的柱形铁壳, 分别装入 2.5 g 的 2 组燃烧组分进行点火燃烧, 采用高速摄影仪和红外热成像仪对燃烧组分的燃烧过程进行记录。

2.2.3 红色发烟剂 A 和 B 的发烟效果测试

对制备好的柱型红色发烟剂 A 和红色发烟剂 B 进行发烟效果测试, 在室外温度 25 °C、风速 1~3 m/s、背光环境条件下采用高速摄影仪记录红色发烟剂从点火至熄灭的发烟过程。

3 实验结果与讨论

3.1 FeMnO₃ 材料的表征分析

为验证催化材料 FeMnO₃ 的成功制备, 对合成材料进行了 X 射线衍射分析, 合成材料晶体的衍射图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 通过共沉淀法制备的

FeMnO₃ 材料衍射峰的位置与 FeMnO₃ 的 PDF-#76-0076 标准卡片衍射峰的位置较一致, 说明通过共沉淀法成功制备了 FeMnO₃ 材料。

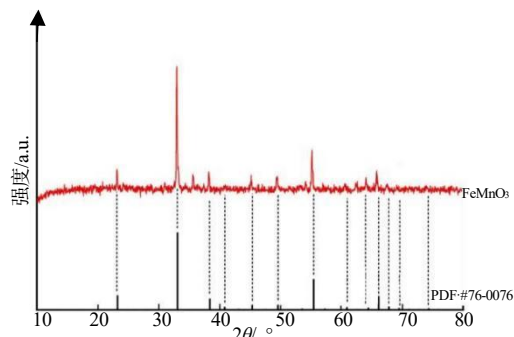


图 1 FeMnO₃ 粉末在 750 °C 煅烧下的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of FeMnO₃ powder calcined at 750 °C

FeMnO₃ 粉末在扫描电子显微镜下的成像如图 2 所示。

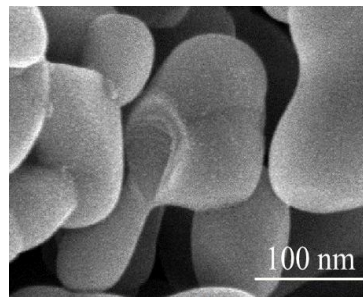
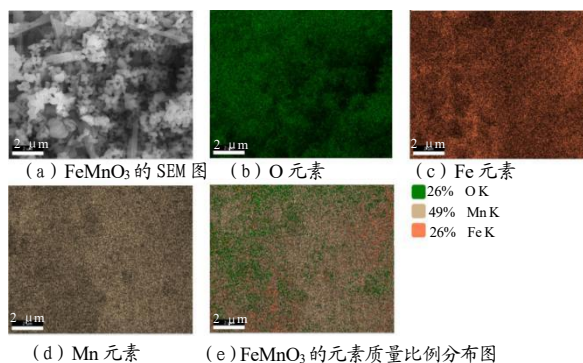


图 2 FeMnO₃ 的 SEM

Fig.2 SEM of FeMnO₃

由图 2 可以看出前驱体粉末在 750 °C 煅烧下的产物形状为不规则的球形结构, 球形结构的直径尺寸约为 100 nm, 且球形粒子之间容易团聚成牛角形状。

通过带 EDS 的扫描电子显微镜对 FeMnO₃ 粉末表面进行形貌及元素分析, SEM 和 EDS 扫描结果如图 3 所示。



(d) Mn 元素 (e) FeMnO₃ 的元素质量比例分布图

图 3 FeMnO₃ 的 SEM、EDS 图像和元素的质量比例分布图

Fig.3 SEM, EDS images of FeMnO₃ and mass ratio distribution of elements

由图3可以看出,样品的EDS分析证实Fe、Mn、O元素的存在,进一步证实 FeMnO_3 材料的合成。由图3(e)元素质量比例发现,材料表面的O元素占比仅为26%,低于理论含氧量,而这种材料表面存在氧缺陷可提升催化材料的催化性能^[22]。

3.2 FeMnO_3 对燃烧组分的热性能影响分析

对燃烧组分A和B进行DTA-DTG分析,得到的曲线变化如图4所示。

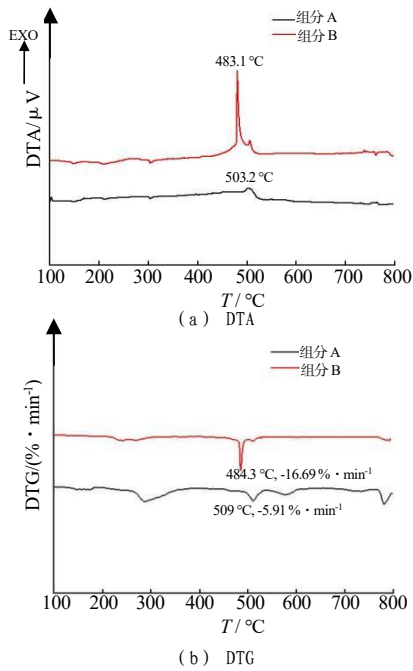


图4 燃烧组分A和B在氩气气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率的DTA和DTG曲线图

Fig.4 DTA and DTG curves of combustion components A and B at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under argon atmosphere

由图4(a)可以看出,组分B在DTA上的反应放热峰温度为 $483.1\text{ }^\circ\text{C}$,组分A的反应放热峰温度为 $503.2\text{ }^\circ\text{C}$,组分B的放热反应峰温度比组分A提前了 $20.1\text{ }^\circ\text{C}$,且在相同质量下组分B较组分A的放热峰型尖锐、放热量高。由此可知, FeMnO_3 的添加提升了高氯酸钾和乳糖的热反应温度,促进了热释放速率。

由图4(b)可以看出,组分B在 $484.3\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大反应速率 $-16.69\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$,组分A在 $509\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大反应速率 $-5.91\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。 FeMnO_3 的添加使药剂达到最大反应速率时的温度提前了 $24.7\text{ }^\circ\text{C}$,最大反应速率提升了 $10.78\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。因此可知, FeMnO_3 在高氯酸钾和乳糖组成的燃烧组分的放热反应温度和反

应速率上有明显的催化效果。

3.3 FeMnO_3 对燃烧组分的燃烧性能影响分析

采用高速摄影仪记录燃烧组分A和B的燃烧过程,截取药剂火焰的燃烧状态,如图5所示。

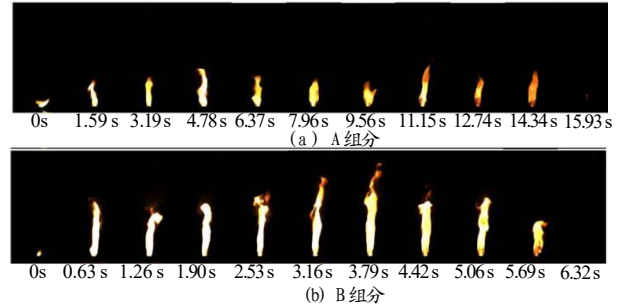


图5 燃烧组分A和B燃烧火焰的高速摄影照片
Fig.5 High-speed photography of burning flames of combustion components A and B

由图5可知,组分A的燃烧时间为 15.93 s ,其质量燃烧速率为 $0.157\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$,组分B的燃烧时间为 6.32 s ,其质量燃烧速率为 $0.396\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$,可见 FeMnO_3 的添加使燃烧组分的质量燃烧速率提升了1.52倍,表明 FeMnO_3 在高氯酸钾和乳糖组成的燃烧组分的燃烧速率上有明显的催化效果。

使用Matlab对燃烧组分的高速摄影片段进行逐帧处理,提取每帧中火焰面积的像素点个数,参照标准对照物进行像素尺寸处理,即可得出燃烧组分的火焰面积随时间变化曲线,如图6所示。

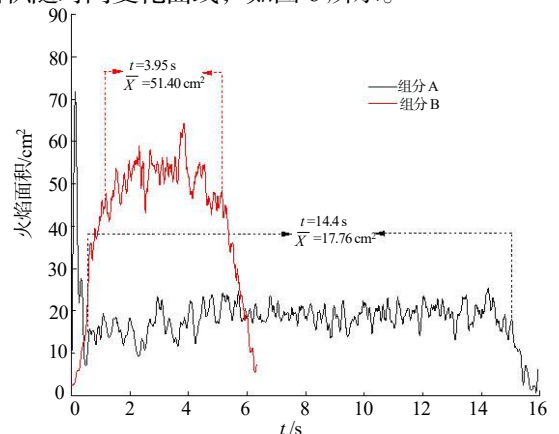


图6 燃烧组分A和B的火焰面积随时间变化曲线图
Fig.6 The curves of flame area of combustion components A and B versus time

由图6可以看出组分B在稳态燃烧时的火焰面积算术平均值为 51.40 cm^2 ,组分A在稳态燃烧时的火焰面积算术平均值为 17.76 cm^2 。由此可知, FeMnO_3 的添加使燃烧组分稳态燃烧时的平均火焰面积增大

了 33.64 cm², 表明在燃烧组分的燃速及燃面上 FeMnO₃ 体现出明显的催化效果。

采用高速红外热像仪对燃烧组分 A 和 B 在燃烧过程中的火焰温度进行记录, 得到燃烧温度随时间变化的曲线, 如图 7 所示。

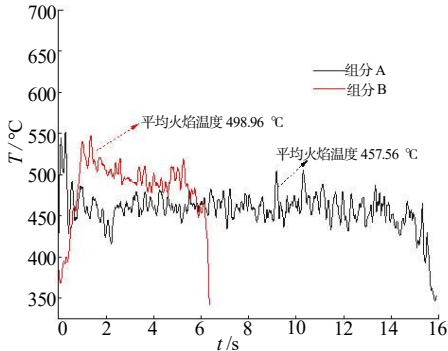


图 7 燃烧组分 A 和 B 的火焰温度随时间变化曲线图

Fig.7 Flame temperatures curves of combustion components A and B versus time

由图 7 可以看出, 组分 B 火焰的平均温度为 498.96 °C, 组分 A 火焰的平均温度为 457.56 °C。由此可知, FeMnO₃ 的添加使燃烧组分的平均火焰温度提升了 41.4 °C。基于分散红染料在药剂燃烧过程中吸热升华的原理, 这种温度的提升在一定范围内对染料升华是有利的。

燃烧组分 A 和燃烧组分 B 的燃烧效果分析表明, FeMnO₃ 材料对主要成分由高氯酸钾和乳糖组成的烟火药具有明显的催化效果, 体现在燃速增加、火焰面积增大及火焰温度升高。

3.4 红色发烟剂发烟效果分析

对红色发烟剂 A 和 B 进行发烟测试, 采用高速摄影仪记录红色发烟剂从点火至熄灭的过程, 截取发烟剂被点燃后的发烟状态照片, 如图 8 所示。



(a) 发烟剂 A



(b) 发烟剂 B

图 8 红色发烟剂 A 和 B 发烟效果

Fig.8 Smoke producing effects of red smoke producing agent A and B

由图 8 (a) 可以看出, 红色发烟剂 A 被引燃后只出现短暂的着火现象, 着火区域几乎为药柱上端的点火药部分。分析认为, 发烟剂 A 燃烧不能持续的原因是在不加催化剂下发烟剂的放热速率比较低, 由于染料的阻燃性导致发烟剂的反应热不足以引燃未燃烧部分。由图 8 (b) 可以看出, 红色发烟剂 B 点燃后能呈现出红色烟云且发烟可持续。

实验结果表明, FeMnO₃ 作为高氯酸钾基红色发烟剂的催化剂时, 其对于燃烧组分的催化作用能够提高发烟剂所需要的发烟效果。

4 结论

以硝酸盐为原料, 采用共沉淀法制备出钙钛矿型材料 FeMnO₃。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱仪 (EDS) 对 FeMnO₃ 进行表征, 验证材料的合成。通过热分析和燃烧分析, 探究 FeMnO₃ 对高氯酸钾和乳糖组成的燃烧组分的催化效果, 以及添加分散红染料的红色发烟剂的发烟效果, 得到以下结论:

(1) 热分析结果表明, FeMnO₃ 的添加使燃烧体系的反应放热峰温度提前 20.1 °C, 使药剂达到最大反应速率时的温度提前 24.7 °C, 使最大反应速率提升 10.78 %·min⁻¹。

(2) 燃烧分析结果表明, FeMnO₃ 的添加使燃烧体系的质量燃速提升了 1.52 倍、平均火焰面积增大了 33.64 cm²、平均火焰温度提升了 41.4 °C。

(3) 发烟剂发烟效果测试表明, FeMnO₃ 的添加提升了高氯酸钾基彩色在相同配方下 (氧化剂、可燃剂、粘合剂比例相同) 的发烟性能。

参考文献:

- [1] 赵陕冬, 马永忠, 陈学龙. 一种新型蓝色发烟剂设计研究[J]. 火工品, 2009(2): 28-30.
- [2] 邵永, 关华, 宋东明, 等. TG-DTA 方法用于橙色发烟剂配方设计研究[J]. 火工品, 2016(3): 22-25.
- [3] 孟欢, 李勇男, 潘会平, 等. 一种新型红色发烟剂配方的研

- 究[J]. 火工品, 2020(5): 36-39.
- [4] 宋志民, 赵家玉, 杜志明, 等. 环保型彩色发烟剂的初步研究[J]. 含能材料, 2004(3): 161-164.
- [5] Hosseini S G, Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi SS. Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing sucrose with either potassium chlorate or potassium perchlorate [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 141(3): 322-326.
- [6] Zhang Y C, Girish K, John E E, et al. Catalytic effects of metal oxides on the decomposition of potassium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 1996 (278): 119-127.
- [7] Lee J S, Hsu C K. The DSC studies on the phase transition, decomposition and melting of potassium perchlorate with additives [J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 367(1): 367-370.
- [8] Liu P A, Wang M J, Wang Lu, et al. Effect of nano-metal oxide and nano-metal oxide/graphene composites on thermal decomposition of potassium perchlorate [J]. *Chemical Papers*, 2019, 73(6): 1 489-1 497.
- [9] 唐井爽, 朱晨光, 刘飞凡. 过渡金属氧化物对高氯酸钾基彩色发烟剂的催化作用研究[J]. 火工品, 2023(2): 69-73.
- [10] Tang J S, Liu F F, Zhu C G. Thermal decomposition and combustion behavior of potassium perchlorate catalyzed by LaFeO₃ [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023 (4):44-48.
- [11] Zhu Z, Hartwin Peelaers, Chris G. Van de Walle. Electronic and protonic conduction in LaFeO₃ [J]. *J Mater Chem A*, 2017,5(29): 15 367-15 379.
- [12] Cao Y, Liang J, Li X, et al. Recent advances in perovskite oxides as electrode materials for supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2021(57): 2 343-2 355.
- [13] 杨雪, 杨洋, 田东, 等. 对称固体氧化物燃料电池电极材料 Sm_{0.9}Pr_{0.1}FeO_{3-δ}的制备及性能研究[J]. 工业催化, 2020, 5(28): 8-13.
- [14] Patricia G M, Christophe L, Didier R, et al. Ti-substituted LaFeO₃ perovskite as photoassisted CWPO catalyst for water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019 (248):120-128.
- [15] Xiao H B, Liu P Y, Wang W, et al. Ruddlesden - popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment [J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(8): 9 208 -9 221.
- [16] 李志平, 左原, 许继龙, 等. 难降解工业有机废水臭氧催化氧化催化剂探究进展[J]. 工业催化, 2020, 5(28): 8-13.
- [17] Shi J M, Chang Y, Tang Y S, et al. Hydrogenated LaFeO₃ with oxygen vacancies for enhanced visible light photocatalytic performance[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 5 315-5 322.
- [18] Wang Q S, Yuan Y C, Li C F, et al. Research progress on photocatalytic CO₂ reduction based on perovskite oxides [J]. *Small*, 2023, 19(38): 230 189 2.
- [19] 曾涛, 漏琦伟, 白杨, 等. 铁电材料光催化的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 5(28): 220-226.
- [20] Tang G, Wen Y W, Pang A M, et al. The atomic origin of high catalytic activity of ZnO nanotetrapods for decomposition of ammonium perchlorate[J]. *CrystEngComm*, 2014,16(4): 570-574.
- [21] Yao J H, Wu J J, Yang Y D, et al. Lithium storage performance of coralline-like FeMnO₃ anode materials prepared by a facile chemical co-precipitation method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020 (848): 156 444.
- [22] Zhang L L, Zhong H, Zhang W G, et al. Fabrication of Dy₂Ti₂O₇ nanocrystalline at 700 °C and its photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 463 (1-2): 466-470.